

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年8月30日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/114877 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 4/12 (2006.01) C04B 35/49 (2006.01)
C04B 35/468 (2006.01) H01G 4/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052861
- (22) 国際出願日: 2012年2月8日(08.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-037398 2011年2月23日(23.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所(Murata Manufacturing Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 島田 康平(SHIMADA Kohei) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 和田 博之(WADA Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 荒木 啓輔(ARAKI Keisuke) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式

会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 吉岡 宏幸(YOSHIOKA Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 石橋 正人(ISHIBASHI Masato) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 山本俊則(YAMAMOTO Toshinori); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目4番12号 近藤ビル810 新技術特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

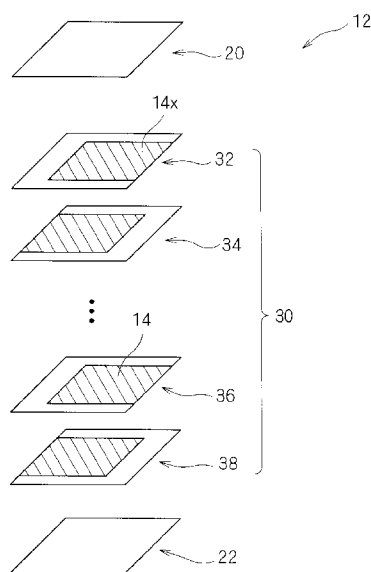
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 積層セラミックコンデンサ

[図2]



(57) Abstract: Provided is a laminated ceramic capacitor that can suppress degradation of insulation resistance resulting from adding vanadium. Second insulating layers (20, 22) are laminated to both sides in the direction of lamination of a first insulating layer group (30) wherein first insulating layers (32, 34, 36, 38) are laminated to each other, and an inner electrode (14) is disposed at the primary surfaces of the first insulating layers (32, 34, 36, 38). At least one (14x) of the inner electrodes (14) is disposed between first insulating layer (32) and second insulating layer (20). When at least one of Ba, Sr, and Ca is represented by "A", at least one of Ti, Zr, and Hf is represented by "B", and oxygen is represented by "O", the first and second insulating layers (32, 34, 36, 38, 20, 22) contain the perovskite-type compound represented by the chemical formula ABO_3 as the primary component. Of the first and second insulating layers (32, 34, 36, 38, 20, 22), vanadium is only added to the first insulating layers (32, 34, 36, 38).

(57) 要約: バナジウムの添加による絶縁抵抗の劣化を抑制することができる積層セラミックコンデンサを提供する。第1の絶縁層32, 34, 36, 38が互いに積層された第1の絶縁層群30の積層方向両側に第2の絶縁層20, 22が積層され、第1の絶縁層32, 34, 36, 38の主面に内部電極14が配置される。内部電極14のうち少なくとも1つ14xが、第1の絶縁層32と第2の絶縁層20との間に配置される。第1及び第2の絶縁層32, 34, 36, 38; 20, 22は、Ba, Sr, Caのうち少なくとも1つを"A"で表し、Ti, Zr, Hfのうち少なくとも1つを"B"で表し、酸素を"O"で表したときに、化学式 ABO_3 で表されるペロブスカイト系化合物を主成分とする。第1及び第2の絶縁層32, 34, 36, 38; 20, 22のうち第1の絶縁層32, 34, 36, 38のみにVが添加されている。

ち第1の絶縁層32, 34, 36, 38のみにVが添加されている。



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 積層セラミックコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は積層セラミックコンデンサに関し、詳しくは、誘電体セラミック層がチタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）等のペロブスカイト系化合物を主成分とする積層セラミックコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 従来、積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層には、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）系化合物が好んで用いられており、各種特性（誘電率、誘電率の温度特性、絶縁抵抗（ IR ）、負荷試験時の寿命特性など）を満足するために、様々な副成分が添加される。例えば、特許文献1には、 V （バナジウム）を添加することが開示されている。電気特性に対してバナジウムの添加は効果的であり、適量を添加することでより幅の広いアイテム設計が可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-311828号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 積層セラミックコンデンサは、セラミックグリーンシートを積層し、焼成することにより製造される。焼成の際には、内層（内部電極に挟まれ、静電容量を形成する部分）の温度は、外層（保護層の役割をなす最外層）の温度よりも遅れて上昇する。バナジウムを添加するとセラミックが焼結しやすい状態となるため、外層と内層の焼結状態の差が拡大する。そのため、外層と内層の境界部付近の内部電極において球状化（部分的に球形状になる現象）が発生し、局所的な絶縁抵抗不良を招き、積層セラミックコンデンサの信頼性が低下する場合がある。

[0005] 本発明は、かかる実情に鑑み、バナジウムの添加による絶縁抵抗の劣化を抑制することができる積層セラミックコンデンサを提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、上記課題を解決するために、以下のように構成した積層セラミックコンデンサを提供する。

[0007] 積層セラミックコンデンサは、(a)互いに積層された複数の第1の絶縁層と、(b)前記第1の絶縁層の主面に配置された内部電極と、(c)互いに積層された前記第1の絶縁層を含む第1の絶縁層群の積層方向両側にそれぞれ積層された第2の絶縁層とを備える。前記内部電極のうち少なくとも1つが、前記第1の絶縁層と前記第2の絶縁層との間に配置される。前記第1及び第2の絶縁層は、Ba(バリウム)、Sr(ストロンチウム)、Ca(カルシウム)のうち少なくとも1つを“A”で表し、Ti(チタン)、Zr(ジルコニウム)、Hf(ハフニウム)のうち少なくとも1つを“B”で表し、酸素を“O”で表したときに、化学式“ ABO_3 ”で表されるペロブスカイト系化合物を主成分とする。前記第1及び第2の絶縁層のうち前記第1の絶縁層のみにV(バナジウム)が添加されている。前記第2の絶縁層にはVが添加されていない。ここで、前記第2の絶縁層のセラミック成分中において、B成分100モル部に対してVが0.01モル部以下の場合、「Vが添加されていない」とする。

[0008] 上記構成において、化学式“ ABO_3 ”で表されるペロブスカイト系化合物を主成分とする絶縁層は、バナジウムを添加すると焼結が進みやすい。なお、主成分 ABO_3 は、化学量論組成ではない場合がある。具体的には、AとBのmol比A/Bが0.98~1.05の範囲であることが好ましい。

[0009] 上記構成によれば、第2の絶縁層の内側に第1の絶縁層が配置されるので、焼成の際に、第2の絶縁層は相対的に温度上昇が早く、第1の絶縁層は相対的に温度上昇が遅い。温度上昇が早いほど焼結しやすいが、相対的に温度上昇が遅い第1の絶縁層にのみバナジウムが添加され、第1の絶縁層だけが

バナジウムの添加により焼結が促進されるので、焼成の際に第1及び第2の焼結状態の差をできるだけ小さくすることができる。その結果、第1の絶縁層と第2の絶縁層との間に配置された内部電極の玉化を抑制でき、絶縁抵抗の劣化を抑制することができる。

[0010] 好ましくは、少なくとも一つの前記第2の絶縁層は、前記第1の絶縁層群とは反対側の主面が外部に露出する。

[0011] この場合、主面が外部に露出する第2の絶縁層は、最外層となる。

[0012] 好ましくは、前記第1及び第2の絶縁層には、それぞれ、(i) Si (ケイ素)と、(ii) La (ランタン)、Ce (セリウム)、Pr (プラセオジム)、Nd (ネオジム)、Sm (サマリウム)、Eu (ユウロピウム)、Gd (ガドリウム)、Tb (テルビウム)、Dy (ジスプロシウム)、Ho (ホルミウム)、Er (エルビウム)、Tm (ツリウム)、Yb (イッテルビウム)、Lu (ルテチウム)及びY (イットリウム)から選ばれる少なくとも一種とが添加されている。

[0013] この場合、各種特性(誘電率、誘電率の温度特性、絶縁抵抗(IR)、負荷試験時の寿命特性など)を満足するように調整できる。

[0014] 好ましくは、前記第1及び第2の絶縁層の材料の組成の違いは、前記第2の絶縁層の材料にはV(バナジウム)が添加されず、前記第1の絶縁層の材料にはV(バナジウム)が添加されている点のみである。

[0015] この場合、第1及び第2の絶縁層の材料の作製が容易である。

[0016] 好ましくは、前記第1及び第2の絶縁層は、 ABO_3 粉末を含むセラミックグリーンシートを焼成することにより形成される。前記第1の絶縁層を形成するための前記セラミックグリーンシートに含まれる前記 ABO_3 粉末の比表面積を β で表し、前記第2の絶縁層を形成するための前記セラミックグリーンシートに含まれる前記 ABO_3 粉末の比表面積を α で表したとき、前記第1及び第2の絶縁層を形成するための前記セラミックグリーンシートにそれぞれ含まれる前記 ABO_3 粉末の比表面積の関係は、

$$1.00 < \beta / \alpha \leq 1.30$$

となる。

[0017] この場合、第1の絶縁層と第2の絶縁層との間に配置される内部電極の被覆率が向上し、絶縁抵抗の劣化をさらに抑制することができる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、バナジウムの添加による絶縁抵抗の劣化を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]積層セラミックコンデンサの断面図である。（実施例1）

[図2]積層セラミックコンデンサの本体の分解斜視図である。（実施例1）

[図3]積層セラミックコンデンサの断面図である。（実施例1の変形例）

[図4]積層セラミックコンデンサの本体の分解斜視図である。（実施例1の変形例）

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態として実施例を説明する。

[0021] <実施例1> 実施例1の積層セラミックコンデンサ10について、図1～図4を参照しながら説明する。

[0022] 図1は、積層セラミックコンデンサ10の断面図である。図1に示すように、積層セラミックコンデンサ10は、本体12の内部に内部電極14が形成され、本体12の外部に外部電極16が形成されている。

[0023] 図2は、本体12の構成を模式的に示す分解斜視図である。図2に示すように、本体12は、互いに積層された第1の絶縁層32、34、36、38を含む第1の絶縁層群30の積層方向両側に、1層又は2層以上（図2では、1層のみを図示）の第2の絶縁層20、22が積層されている。外部に露出する本体12の上面12s及び下面12t（図1参照）は、最外層の第2の絶縁層20、22により形成される。

[0024] 第1の絶縁層32、34、36、38の主面には、斜線を付した内部電極14が形成されている。図2において最上層の第1の絶縁層32の主面（上面）に形成された内部電極14xは、第1の絶縁層32と第2の絶縁層20

との間に配置される。他の内部電極 14 は、第 1 の絶縁層 32, 34, 36, 38 の間に配置される。

[0025] 図 3 の断面図及び図 4 の分解斜視図に示す変形例の積層セラミックコンデンサ 10a のように、最下層の第 2 の絶縁層 22 の主面（上面）に内部電極を形成してもよい。この場合には、最下層の第 2 の絶縁層 22 の主面（上面）に形成された内部電極は、第 1 の絶縁層 38 と第 2 の絶縁層 22 との間に配置される。

[0026] 第 1 及び第 2 の絶縁層 32, 34, 36, 38 ; 20, 22 は、誘電体セラミック層であり、チタン酸バリウム (BaTiO_3) 等のペロブスカイト系化合物を主成分とする。

[0027] ペロブスカイト系化合物は、Ba、Sr、Ca のうち少なくとも 1 つを “A” で表し、Ti、Zr、Hf のうち少なくとも 1 つを “B” で表し、酸素を “O” で表したときに、化学式 “ ABO_3 ” で表される。

[0028] 第 1 及び第 2 の絶縁層 32, 34, 36, 38 ; 20, 22 のうち第 1 の絶縁層 32, 34, 36, 38 のみにバナジウムが添加されている。そのため、第 1 の絶縁層 32, 34, 36, 38 と第 2 の絶縁層 20, 22 とは組成が異なる。バナジウムの添加により、第 1 の絶縁層 32, 34, 36, 38 は、焼成の際に、焼結が進みやすくなる。

[0029] 第 2 の絶縁層 20, 22 の内側に第 1 の絶縁層 32, 34, 36, 38 が配置されるので、焼成の際に、第 2 の絶縁層 20, 22 は相対的に温度上昇が早く、第 1 の絶縁層 32, 34, 36, 38 は相対的に温度上昇が遅い。温度上昇が早いほど焼結が進みやすいが、相対的に温度上昇が遅い第 1 の絶縁層 32, 34, 36, 38 にのみバナジウムが添加され、第 1 の絶縁層 32, 34, 36, 38 だけがバナジウムの添加により焼結の進行が促進される。これにより、焼成の際に第 1 及び第 2 の絶縁層 32, 34, 36, 38 ; 20, 22 の焼結状態（焼結の進み具合）の差をできるだけ小さくすることができる。その結果、第 1 の絶縁層 32 と第 2 の絶縁層 20 との間に配置された内部電極 14x の玉化を抑制でき、絶縁抵抗の劣化を抑制することが

できる。

[0030] 第1及び第2の絶縁層32, 34, 36, 38; 20, 22には、Mg、Mn、Si、希土類元素などの様々な副成分を添加しても構わない。副成分の添加により、各種特性（誘電率、誘電率の温度特性、絶縁抵抗（IR）、負荷試験時の寿命特性など）を満足するように調整できる。

[0031] 例えば、第1及び第2の絶縁層32, 34, 36, 38; 20, 22には、それぞれ、(i) Siと、(ii) La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYから選ばれる少なくとも一種とを添加する。

[0032] 次に、具体的な作製例について説明する。

[0033] A) 誘電体原料配合物の作製

積層セラミックコンデンサの本体を作製するための材料を準備する。ここでは、第2の絶縁層を形成するための材料を α 材料と言い、第1の絶縁層を形成するための材料を β 材料と言う。

[0034] α 材料の主成分は、 ABO_3 で表されるペロブスカイト系化合物である。ここで“A”はBa以外にSr、Caの1種以上を含んでよいことを表し、“B”はTi以外にZr、Hfの1種以上を含んでよいことを表し、“O”は酸素を表す。

[0035] α 材料は、添加成分として、少なくとも、(a) Si、(b) R (“R”はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びYのうち少なくとも1種)を含有する。 α 材料は、M (“M”はMn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg、Al、Mo、Wのうち少なくとも1種)を含んでよい。 α 材料は、誘電体セラミックである。

[0036] β 材料は、 α 材料に添加成分としてV（バナジウム）を添加した誘電体セラミックである。

[0037] 材料は、次の手順で準備した。

[0038] まず、出発原料として $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 及び HfO_2 の各粉末を準備して、Ba、SrおよびCaの合計含有量に

対するBa、Sr、Caの各含有量比が、後掲の表1a及び表1bのモル部となるように、また、Ti、ZrおよびHfの合計含有量に対するTi、ZrおよびHfの各含有量比が表1a及び表1bのモル部となるように、さらに、Ti、ZrおよびHfの合計含有量1モル部に対してBa、SrおよびCaの合計含有量がmモル部となるように秤量した後、ボールミルにより混合し、1150℃で熱処理し、主成分粉末を得た。この主成分粉末の平均粒径は0.15μmであった。表1a及び表1bに各実施例におけるmの値を示す。

[0039] 上記主成分粉末に加え、Si、R、M、Vを、Ti、ZrおよびHfの合計含有量100モル部に対してSi、R、MおよびVの添加量が後述する表1a及び表1bに示すモル部となるよう秤量した後、ボールミルにより混合・乾燥し、誘電体原料配合物とした。ここでは、SiはSiO₂粉末、VはV₂O₅粉末、RおよびMは酸化物粉末として添加しているが、炭酸化合物、有機金属などの形態でも同様の効果が得られる。

[0040] なお、得られた誘電体原料配合物をICP発光分光分析したところ、表1a及び表1bに示した調合組成とほとんど同一であることが確認された。

[0041] なお、主成分粉末は固相合成法により作製し、所望の粒径が得られる温度で熱処理したものであるが、水熱合成法、加水分解法などで作製しても問題ない。また、主成分粉末作製の素材、添加成分の化合物形態は、酸化物、炭酸物に限らず、塩化物、金属有機化合物など、適宜に選択すればよい。また、主成分ABO₃は、化学量論組成ではない場合がある。具体的にはAとBのmol比A/Bが0.98～1.05の範囲であることが好ましい。

[0042] B) 積層セラミックコンデンサの作製

積層セラミックコンデンサは、次の手順で作製した。

[0043] 前記配合物にポリビニールブチラール系バインダ及びエタノール等の有機溶媒を加えて、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリを作製した。この際にVを添加しないセラミックスラリをα材料、Vを添加したセラミックスラリをβ材料とする。ただし、後述する比較例1-2のα材料には、

表 1 b に示す分量の V が添加されている。α 材料のセラミックスラリと β 材料のセラミックスラリに含まれるセラミック粒子の比表面積は同値とした。このセラミックスラリをドクターブレード法により、焼成後の誘電体素子厚が 3.0 μm になるようにシート成形し、矩形のグリーンシートを得た。

[0044] 次に、上記 β 材料セラミックグリーンシート上に、Ni を主体とする導電ペーストをスクリーン印刷し、内部電極を構成するための導電ペースト層を形成した。

[0045] α 材料セラミックグリーンシートを複数枚積層し、その後導電ペースト層が形成された β 材料セラミックグリーンシートを導電ペーストの引き出されている側が互い違いになるように複数枚積層し、その後 α 材料セラミックグリーンシートを複数枚積層することで積層体を得た。

[0046] この積層体を N₂ 雰囲気中にてバインダを燃焼させた後、酸素分圧 10⁻¹⁰ MPa の H₂-N₂-H₂O ガスからなる還元性雰囲気中にて 1200℃ で焼成し、焼結済みセラミック積層体を得た。

[0047] 焼成後得られた焼結済みセラミック積層体の両端面に、B₂O₃-Li₂O-SiO₂-BaO ガラスフリットを含有する Cu ペーストを塗布し、N₂ 雰囲気中において 800℃ の温度で焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成した。

[0048] 上記のように得られた積層コンデンサの外形寸法は、幅；1.25 mm、長さ；2.0 mm、厚さ；1.0 mm であり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層（第 1 の絶縁層）の厚みは 3.0 μm であった。また、有効誘電体セラミック層の総数は 10 であり、1 層当たりの対向電極面積は 1.6 mm² であった。

[0049] 得られた焼結体の端面に Cu 電極を焼き付けて測定試料（積層セラミックコンデンサ）を得た。

[0050] 上記のようにして得られた測定試料にて、電気分解を利用した電解剥離により最外層部 Ni 電極部、及びセラミック積層体中央部付近 Ni 電極部に沿って Ni 内部電極の剥離を行い、Ni 内部電極の被覆率を画像解析により測

定した。測定サンプル数は10個とし、その被覆率の平均値を求めた。

[0051] 得られた測定試料をL方向（長さ方向）1/2の位置で積層方向に切断し、セラミック積層体の垂直断面（WT断面）を露出させた。

[0052] この露出断面において、第1の絶縁層である内層部および第2の絶縁層である外層部の組成分析をレーザーアブレーション法を用いたICP分析にて行ったところ、表1a及び表1bに示した調合組成とほとんど同一であることが確認された。

[0053] 次の表1a及び表1bに各実施例および比較例の絶縁層の材料の組成と、焼成温度と、被覆率と、被覆率の差を示す。

[表1a]

	Ba/(Ba+Sr+Ca)	Sr/(Ba+Sr+Ca)	Ca/(Ba+Sr+Ca)	Ti/(Ti+Zr+Hf)	Zr/(Ti+Zr+Hf)	Hf/(Ti+Zr+Hf)	m
比較例1-1	1	0	0	1	0	0	1.0070
比較例1-2	1	0	0	1	0	0	1.0070
実施例1-1	1	0	0	1	0	0	1.0070
実施例1-2	1	0	0	1	0	0	1.0070
実施例1-3	0.95	0	0.05	0.99	0.01	0	1.0070
実施例1-4	0.8	0	0.2	0.99	0.01	0	1.0070
実施例1-5	0.99	0	0.01	0.99	0.01	0	1.0070
実施例1-6	0.96	0	0.04	0.99	0.01	0	1.0070
実施例1-7	0.95	0	0.05	0.99	0	0.01	1.0070
実施例1-8	0.9	0.1	0	0.98	0.02	0	1.0070
実施例1-9	0.9	0.05	0.05	0.98	0.01	0.01	1.0070
実施例1-10	1	0	0	1	0	0	1.0070
実施例1-11	1	0	0	1	0	0	1.0070
実施例1-12	1	0	0	1	0	0	1.0070
実施例1-13	1	0	0	1	0	0	1.0070
実施例1-14	1	0	0	1	0	0	1.0070
実施例1-15	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070
実施例1-16	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070
実施例1-17	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070
実施例1-18	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070
実施例1-19	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070
実施例1-20	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070
実施例1-21	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070
実施例1-22	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070
実施例1-23	0.99	0	0.01	0.99	0.01	0	1.0070
実施例1-24	0.99	0	0.01	0.99	0.01	0	1.0070
実施例1-25	0.99	0	0.01	0.99	0.01	0	1.0070
実施例1-26	0.99	0	0.01	0.99	0.01	0	1.0070
実施例1-27	0.99	0	0.01	0.99	0.01	0	1.0070
実施例1-28	0.99	0	0.01	0.99	0.01	0	1.0070

[表1b]

	Si量 (モル部)	R量(モル部)		M量(モル部)		内層部 V量 (モル部)	外層部 V量 (モル部)	焼成温度 (°C)	内層部電極 被覆率(%)	最外層電極 被覆率(%)	被覆率差
比較例1-1	-	-	-	-	-	0	0	1300	79	60	19
比較例1-2	-	-	-	-	-	0.17	0.17	1300	81	65	16
実施例1-1	-	-	-	-	-	0.12	0	1300	87	81	6
実施例1-2	-	-	-	-	-	0.12	0.01	1300	83	73	10
実施例1-3	-	-	-	-	-	0.02	0	1240	65	59	6
実施例1-4	-	-	-	-	-	0.20	0	1240	69	63	6
実施例1-5	-	-	-	-	-	0.02	0	1200	80	71	9
実施例1-6	-	-	-	-	-	0.08	0	1200	81	73	8
実施例1-7	-	-	-	-	-	0.21	0	1320	89	81	8
実施例1-8	-	-	-	-	-	0.04	0	1280	90	80	10
実施例1-9	-	-	-	-	-	0.07	0	1310	80	71	9
実施例1-10	3.0	-	-	-	-	0.14	0	1260	63	53	10
実施例1-11	1.1	Eu	1.2	Mn	1.0	0.08	0	1280	79	70	9
実施例1-12	-	Gd	0.3	Mo	0.8	0.18	0	1220	83	76	7
実施例1-13	1.0	Er	3.0	Ni	0.2	0.08	0	1250	81	72	9
実施例1-14	1.2	Y	1.7	Cr	1.5	0.19	0	1240	86	78	8
実施例1-15	1.1	-	-	Fe	0.7	0.06	0	1320	64	55	9
実施例1-16	1.3	Sm	1.0	Co	2.6	0.07	0	1320	85	75	10
実施例1-17	3.1	Y	1.0	Al	1.1	0.19	0	1200	67	59	8
実施例1-18	0.5	Lu, Dy	2.0, 2.1	Mg	0.5	0.03	0	1250	67	61	6
実施例1-19	1.5	Sm	1.2	Mn	1.7	0.04	0	1210	74	66	8
実施例1-20	1.6	Er	3.0	Fe	1.8	0.24	0	1260	76	70	6
実施例1-21	1.1	Pr	0.4	Al	0.1	0.18	0	1240	63	57	6
実施例1-22	1.8	La, Dy	1.2, 0.5	W, Mn	0.5, 0.5	0.12	0	1290	87	78	9
実施例1-23	-	Ce	1.5	Mo	1.3	0.05	0	1210	66	57	9
実施例1-24	0.1	Tb	2.5	Co	0.2	0.19	0	1240	63	56	7
実施例1-25	1.2	Tm	4.0	W	0.3	0.04	0	1290	67	60	7
実施例1-26	3.8	-	-	Mg	3.5	0.05	0	1260	68	62	6
実施例1-27	1.7	Tb	3.1	W	0.2	0.18	0	1290	81	74	7
実施例1-28	0.8	Ho	0.1	Ni	2.3	0.08	0	1270	77	69	8

なお、表中の「内層部」は第1の絶縁層であり、「外層部」は第2の絶縁

層である。

[0054] 表 1 a 及び表 1 b に示した実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 28 は、内層部（第 1 の絶縁層）には V が添加され、外層部（第 2 の絶縁層）には V が添加されていない。なお、実施例 1 - 2 は、外層部の V が 0.01 モル部以下であるので、「V が添加されていない」ことになる。

[0055] 実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 28 は、内層部（第 1 の絶縁層）と外層部（第 2 の絶縁層）の N_i 内部電極被覆面積の差が 10% 以内に収まる。これにより、外層部の内部電極（図 1 において符号 14 x で示す内部電極）での絶縁劣化を抑制できることが分かる。また、表 1 a 及び表 1 b において外層部 V 量が 0 モル部である実施例 1 - 1 は、外層部 V 量が 0.01 モル部である実施例 1 - 2 と比較して、さらに良好な被覆率差が得られた。

[0056] 表 1 a 及び表 1 b に示す比較例 1 - 1 は、内層部（第 1 の絶縁層）と外層部（第 2 の絶縁層）のいずれにも V が添加されていない。比較例 1 - 2 は、内層部（第 1 の絶縁層）と外層部（第 2 の絶縁層）の両方に V が添加されている。いずれの場合も、内層部と外層部の N_i 内部電極被覆面積の差が 10% 以上となる。これは、焼結の際に、内層部（第 1 の絶縁層）と外層部（第 2 の絶縁層）の焼結の進行具合の差が大きすぎるため、内部電極の球状化が発生したためである。

[0057] <実施例 2> 実施例 2 の積層セラミックコンデンサについて説明する。

[0058] 実施例 2 の積層セラミックコンデンサは、実施例 1 と略同じ構成であるが、第 1 の絶縁層の材料（ β 材料）の比表面積と、第 2 の絶縁層の材料（ α 材料）の比表面積が異なる値である点で、実施例 1 とは異なる。

[0059] 以下、具体的な作製例を説明する。

[0060] まず、実施例 1 と同様の方法で誘電体原料配合物を得た。表 2 に各実施例の調合組成を示す。

[0061] なお、得られた誘電体原料配合物を ICP 発光分光分析したところ、表 2 に示した調合組成とほとんど同一であることが確認された。

[0062] 次に、実施例 1 で示した製法中でセラミックスラリの調合条件を調整する

ことで、セラミック粒子の解砕、粉碎状態をコントロールし、適切な比表面積をもつ α 材料セラミックシートを作製して、実施例1と同様の設計の測定試料（積層セラミックコンデンサ）を得た。この際、 α 材料の比表面積を α 、 β 材料の比表面積を β とすると、両者の関係は、

$$1.00 < \beta / \alpha \leq 1.30 \quad \cdots (1)$$

となる。

[0063] 実施例1と同様の方法で、第1の絶縁層である内層部および第2の絶縁層である外層部の組成分析をレーザーアブレーション法を用いたICP分析に行ったところ、表2に示した調合組成とほとんど同一であることが確認された。

[0064] セラミックの比表面積は流動法BET一点法により測定を行った。また、積層セラミックコンデンサ焼結後のセラミック粒子粒径については、シート調合後の比表面積と相関がある。

[0065] 次の表2に各実施例の絶縁層の材料の組成と、 α 材料と β 材料の比表面積の比と、焼成温度と、実施例1と同様に求めた被覆率と、被覆率の差を示す。

[表2]

	Ba/(Ba+Sr+Ca)	Sr/(Ba+Sr+Ca)	Ca/(Ba+Sr+Ca)	Ti/(Ti+Zr+Hf)	Zr/(Ti+Zr+Hf)	Hf/(Ti+Zr+Hf)	m	Si量 (モル部)	R量 (モル部)	M量 (モル部)	内層部 V量 (モル部)	外層部 V量 (モル部)	焼成前セラムシツク結晶と素面層の外層比 [内層比素面層/外層比素面層]	焼成温度 (℃)	内層部電阻 減衰率(%)	最外層電阻 減衰率(%)	
実施例2-1	1	0	0	1	0	0	1.0070	1.1	Eu	1.2	Mn	0	1.05	1280	79	72	7
実施例2-2	1	0	0	1	0	0	1.0070	1.1	Eu	1.2	Mn	0	1.12	1280	79	76	3
実施例2-3	1	0	0	1	0	0	1.0070	1.1	Eu	1.2	Mn	0	1.21	1280	79	73	6
実施例2-4	1	0	0	1	0	0	1.0070	1.1	Eu	1.2	Mn	0	1.30	1280	79	71	8
実施例2-5	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070	1.5	Sm	1.2	Mn	0	1.02	1210	74	68	6
実施例2-6	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070	1.5	Sm	1.2	Mn	0	1.17	1210	74	70	4
実施例2-7	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070	1.5	Sm	1.2	Mn	0	1.22	1210	74	71	3
実施例2-8	0.8	0	0.2	1	0	0	1.0070	1.5	Sm	1.2	Mn	0	1.27	1210	74	68	6

なお、表中の「内層部」は第1の絶縁層であり、「外層部」は第2の絶縁

層である。

[0066] 実施例 2-1～実施例 2-8 は、比表面積の比が式 (1) の関係式を満たす。表 1 a 及び表 1 b に示した実施例 1 と比較すると、内層部 (第 1 の絶縁層) と外層部 (第 2 の絶縁層) の N_i 内部電極被覆面積の差について、表 1 a 及び表 1 b に示した実施例 1 よりも高い効果が得られ、外層部 (第 2 の絶縁層) の N_i 内部電極被覆率が向上することが分かる。

[0067] <まとめ> 以上に説明したように、第 1 の絶縁層にのみ V を添加することにより、バナジウムの添加による絶縁抵抗の劣化を抑制することができる。

[0068] なお、本発明は、上記実施の形態に限定されるものではなく、種々変更を加えて実施することが可能である。

符号の説明

[0069] 10, 10a 積層セラミックコンデンサ
12 本体
14 内部電極
16 外部電極
20, 22 第 2 の絶縁層
30 第 1 の絶縁層群
32, 34, 36, 38 第 1 の絶縁層

請求の範囲

- [請求項1] 互いに積層された複数の第1の絶縁層と、
前記第1の絶縁層の主面に配置された内部電極と、
互いに積層された前記第1の絶縁層を含む第1の絶縁層群の積層方向両側にそれぞれ積層された第2の絶縁層と、
を備え、
前記内部電極のうち少なくとも1つが、前記第1の絶縁層と前記第2の絶縁層との間に配置され、
前記第1及び第2の絶縁層は、
Ba、Sr、Caのうち少なくとも1つを“A”で表し、
Ti、Zr、Hfのうち少なくとも1つを“B”で表し、
酸素を“O”で表したときに、
化学式“ ABO_3 ”で表されるペロブスカイト系化合物を主成分とし、
、
前記第1及び第2の絶縁層のうち前記第1の絶縁層のみにVが添加されていることを特徴とする、請求項1に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項2] 少なくとも一つの前記第2の絶縁層は、前記第1の絶縁層群とは反対側の主面が外部に露出することを特徴とする、請求項1に記載のセラミックコンデンサ。
- [請求項3] 前記第1及び第2の絶縁層には、それぞれ、Siと、
La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、
Er、Tm、Yb、Lu及びYから選ばれる少なくとも一種と、
が添加されていることを特徴とする、請求項1又は2に記載の積層セラミックコンデンサ。
- [請求項4] 前記第1及び第2の絶縁層の材料の組成の違いは、
前記第2の絶縁層の材料にはVが添加されず、前記第1の絶縁層の材料にはVが添加されている点のみであることを特徴とする、請求項

1 乃至 3 のいずれか一つに記載の積層セラミックコンデンサ。

[請求項5]

前記第 1 及び第 2 の絶縁層は、 ABO_3 粉末を含むセラミックグリーンシートを焼成することにより形成され、

前記第 1 の絶縁層を形成するための前記セラミックグリーンシートに含まれる前記 ABO_3 粉末の比表面積を β で表し、

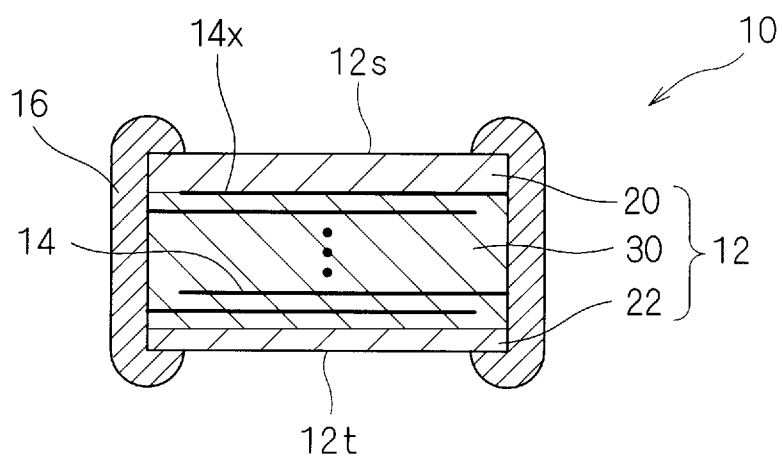
前記第 2 の絶縁層を形成するための前記セラミックグリーンシートに含まれる前記 ABO_3 粉末の比表面積を α で表したとき、

前記第 1 及び第 2 の絶縁層を形成するための前記セラミックグリーンシートにそれぞれ含まれる前記 ABO_3 粉末の比表面積の関係は、

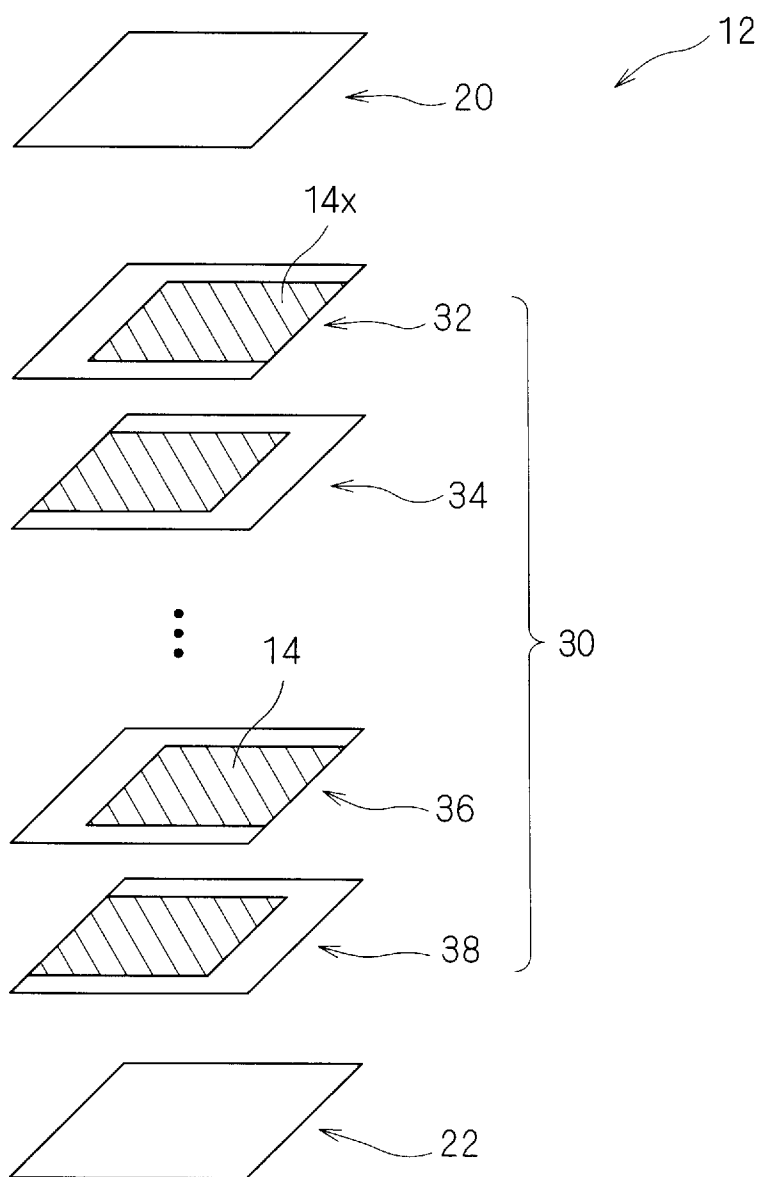
$$1.00 < \beta / \alpha \leq 1.30$$

となることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の積層セラミックコンデンサ。

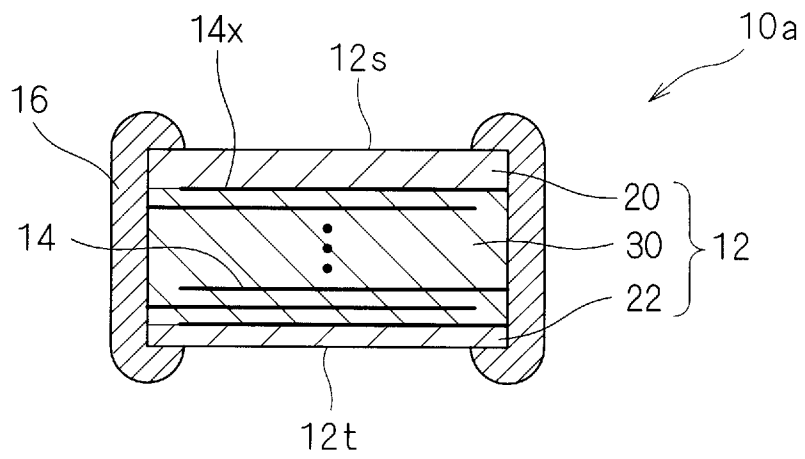
[図1]



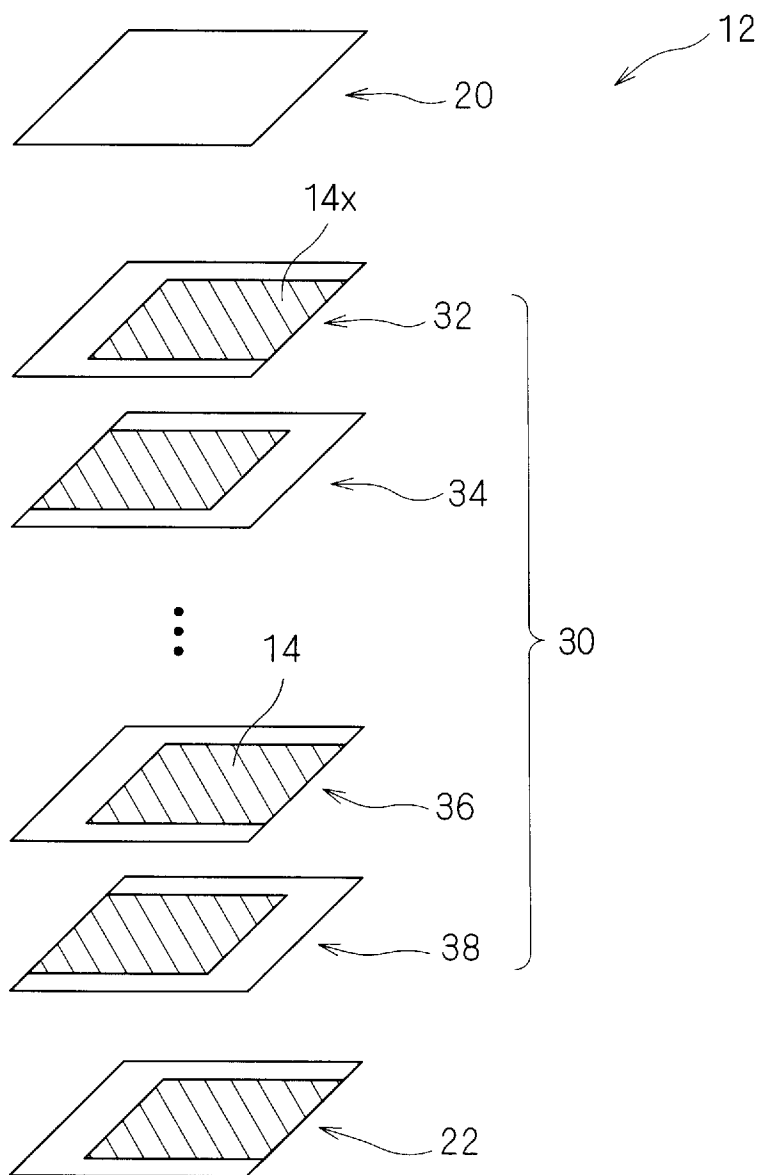
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G4/12(2006.01)i, C04B35/468(2006.01)i, C04B35/49(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G4/12, C04B35/468, C04B35/49, H01G4/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/126351 A1 (Panasonic Corp.), 23 October 2008 (23.10.2008), entire text; all drawings & JP 2008-227332 A & US 2009/0201628 A1	1-5
A	JP 2009-212261 A (TDK Corp.), 17 September 2009 (17.09.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2000-243648 A (Hitachi AIC Inc.), 08 September 2000 (08.09.2000), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 April, 2012 (10.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052861

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-239402 A (Kyocera Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), entire text; all drawings & WO 2008/123377 A1 & CN 101641304 A	1-5
A	JP 3-209806 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 12 September 1991 (12.09.1991), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G4/12(2006.01)i, C04B35/468(2006.01)i, C04B35/49(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G4/12, C04B35/468, C04B35/49, H01G4/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/126351 A1 (パナソニック株式会社) 2008.10.23, 全文, 全図 & JP 2008-227332 A & US 2009/0201628 A1	1-5
A	JP 2009-212261 A (TDK株式会社) 2009.09.17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-243648 A (日立エーアイシー株式会社) 2000.09.08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

重田 尚郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 3 4

5 J

9 2 9 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-239402 A (京セラ株式会社) 2008. 10. 09, 全文, 全図 & WO 2008/123377 A1 & CN 101641304 A	1-5
A	JP 3-209806 A (株式会社村田製作所) 1991. 09. 12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5